

279. K. Scheid: Einige Abkömmlinge des β -Chlornaphtalins.

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Beim directen Nitriren der Chlornaphtaline übt zweifellos das Chloratom einen richtenden Einfluss auf die neu eintretenden Substituenten aus. Umgekehrt ist aber auch zu erwarten, dass in den so entstandenen Nitro-Chlornaphtalinen das Chlor in seiner Bindungsfestigkeit gelockert werde. Wissenschaftliche Untersuchungen sind hierüber noch nicht bekannt geworden; wohl aber haben in den letzten Jahren Verfahren Eingang in die Technik gefunden, welche auf der leichten Substituierbarkeit des Chlors im nitrierten Chlornaphtalin beruhen. Das Patent¹⁾ der Fabrik Elektron in Griesheim gehört hierher, wonach im 1.4-Nitrochlornaphtalin das Chlor leicht durch die Amido- bzw. Alkylamido-Gruppe ersetzt werden kann, wenn man es mit Ammoniak oder Alkylaminen erhitzt. Entsprechende Versuche mit dem β -Chlornaphtalin sind bis jetzt noch nicht bekannt.

Das β -Chlornaphtalin erhält man in einer Ausbeute von 90—95 pCt. der Theorie aus dem β -Naphthylamin. Da hierüber mehrfach ganz entgegengesetzte Ansichten geäußert worden sind²⁾ und erst kürzlich wieder³⁾ ein Recept zum Diazotiren des β -Naphthylamins veröffentlicht worden ist, welches sich für den vorliegenden Zweck als unbrauchbar erweist, so mag hier kurz die von mir befolgte Arbeitsmethode bekannt gegeben werden. Das Amin (70 g) wird unter Zusatz der berechneten Menge Salzsäure (20 g oder 42 ccm einer 39-procentigen Säure) in heissem Wasser (700 g) aufgelöst und unter fortwährendem Schütteln schnell wieder abgekühlt. Alsdann wird ein grosser Ueberschuss von Salzsäure (100—150 g, entsprechend 200—300 ccm) zugesetzt und wiederum gründlich geschüttelt. Ohne jede Kühlung, aber unter fortwährendem kräftigem Rühren mit der Turbine wird alsdann die berechnete Menge einer 10-procentigen Natriumnitritlösung tropfenweise zugesetzt, bis die Jodstärkereaction eintritt. Die Temperatur stieg in einem Fall bei den angegebenen Mengenverhältnissen von 12° auf 25°; am Ende der Reaction war nur noch wenig mehr als 1 g eines rothbraunen Schlammes in der Flüssigkeit, welcher abfiltrirt werden konnte, während die Gesamtausbeute an β -Chlornaphtalin 85 pCt. betrug. In einem anderen Fall wurde bei 20° zu arbeiten angefangen, und die Temperatur stieg auf 31°; die Ausbeute betrug hierbei nur etwa 60 pCt. Unter 0° ist die Ausbeute noch wesentlich niedriger. Das Temperaturoptimum dürfte

¹⁾ D. R. P. 117006.²⁾ Armstrong und Wynne, diese Berichte 27, 80 [1894] (Ref.).³⁾ Bülow und Schlesinger, diese Berichte 33, 3366 [1900].

ungefähr bei 15° liegen. Die Diazoflüssigkeit wird nunmehr auf dem Wasserbade in eine heisse Lösung von 8—10 g Kupferchlorür in Salzsäure allmählich eingetragen und das Reactionsproduct mit Dampf abdestillirt. Das im Kühler erstarrende β -Chlornaphtalin zeigt schon beinahe den richtigen Schmelzpunkt und kann ohne Weiteres nitriert werden.

Löst man das β -Chlornaphtalin in Eisessig auf und versetzt die Lösung mit 1 Mol.-Gew. starker Salpetersäure in der Kälte, so erhält man nach Armstrong und Wynne¹⁾ das 2.8-Chlornitronaphtalin. Dasselbe besitzt den Schmp. 110° (nach Armstrong und Wynne 116°). Durch Ammoniak oder Anilin wird es nicht verändert, auch nicht beim Erhitzen im Rohr auf 140°. Neben ihm bilden sich aber noch andere Nitroproducte, die sich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht auflösen und sich aus verdünnten Lösungen nicht, aus concentrirten als allmählich erstarrendes Oel oder feiner Wandbelag abscheiden. Offenbar ist dieses Oel ein Gemisch. Die Stickstoffbestimmungen mehrerer Proben ergaben verschiedene Resultate, welche auf ein Gemenge von Mononitro-, Dinitro- und Trinitro-Chlornaphtalin schliessen lassen. Wird dieses Gemisch mit alkoholischem Ammoniak übergossen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort blutroth; nach dem Erhitzen auf 130° im zugeschmolzenen Rohr ist die Flüssigkeit dunkelbraun, und wenige gelbe Klümpchen sind in ihr vertheilt. Der Alkohol wird verjagt und der Rückstand, nachdem mit kaltem Wasser eine grosse Menge Salmiak ausgelaugt wurde, wieder in Alkohol aufgenommen. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten ein feines, gelbes Krystallpulver ab, in welchem sich auch ganz vereinzelt dunkelrothe Körnchen erkennen lassen. Ein einheitliches Product konnte auch hieraus nicht isolirt werden. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich keine Acetylverbindung. Mit concentrirter Schwefelsäure übergossen, wird das Gemenge grauweiss und löst sich langsam darin auf. Durch Wasserzusatz wird aber das Salz sofort wieder zerlegt. Diese Unbeständigkeit, sowie die Unfähigkeit, ein Acetylproduct zu bilden, lassen den Schluss zu, dass einfach oder mehrfach nitrierte Naphtylamine vorliegen, in welchen die Amidogruppe ihren basischen Charakter vollkommen verloren hat. Dies ist am einfachsten zu erklären mit der Annahme, dass eine Nitrogruppe orthoständig zur Amidogruppe steht. Aus Gründen, die erst aus dem Folgenden hervorgehen, ist mit Nothwendigkeit anzunehmen, dass die Stellung 1 des Naphtalinrings durch die Nitrogruppe besetzt ist.

Wird das β -Chlornaphtalin mit der doppelten bis dreifachen Menge der Theorie an starker Salpetersäure übergossen und die Re-

¹⁾ Diese Berichte 24, 704 [1891] (Ref.).

action durch Wasserkühlung etwas gemässigt, so bildet sich, namentlich wenn man noch einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, ein Dinitrochlornaphtalin. Das gleiche Product erhält man in etwas besserer Ausbeute, wenn man das Chlornaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dicken Brei verreibt und unter guter Kühlung allmählich mit der Salpetersäure vermischt. Auch hier ist kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade zu empfehlen. Auch wenn in Eisessiglösung nitriert und auf dem Wasserbade längere Zeit erwärmt wird, bildet sich dieses Dinitroproduct. Das Nitirgemisch wird wie gewöhnlich in Wasser entleert. Hat die Salpetersäure nicht lange genug eingewirkt oder ist die Mischung zu heiss geworden, so erstarrt die Masse im Wasser erst ganz allmählich. Beim Umkrystallisiren zeigen sich dann ölige Producte ähnlich den oben beschriebenen. Sicher sind sie zum Theil identisch mit jenen.

Das ganz reine Dinitrochlornaphtalin ist in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich, etwas leichter in Eisessig, noch leichter in Aceton. Aus Alkohol bildet es kurze, hellgelbe Nadeln, die scharf bei 174° schmelzen.

0.2117 g Sbst.: 0.1181 g AgCl (nach Carius).

$C_{10}H_5O_4N_2Cl$. Ber. Cl 14.03. Gef. Cl 13.79.

Das Chloratom ist ausserordentlich leicht ersetzbar. Wird das Dinitrochlornaphtalin mit alkoholischem oder wässrigem Ammoniak übergossen, so färbt es sich sofort hellroth, um nach einigem Stehen schon bei gewöhnlicher Temperatur in das gelbbraune Amid überzugehen. Im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. mit alkoholischem Ammoniak auf 140° erhitzt, liefert es quantitativ das Dinitronaphtylamin in dünnen dunkelgelben Nadeln, die unscharf bei 218° schmelzen. Sie sind mit tiefgelber Farbe löslich in heissem Weingeist, Eisessig und Aceton, nur wenig in siedendem Wasser. Mit warmer concentrirter Schwefelsäure werden sie gelbgrau und lösen sich darin auf; Wasser fällt sie wieder aus. Essigsäureanhydrid bildet keine Acetylverbindung.

0.2132 g Sbst.: 34.1 ccm N (12°, 737 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.39.

Anilin wirkt in der Wärme ebenso energisch ein wie Ammoniak. Am einfachsten lässt sich das Phenyl-dinitronaphtylamin darstellen, wenn man in die heisse Lösung des Dinitrochlornaphtalins das Anilin im Ueberschuss hineingiesst. Beim Erkalten scheidet es sich dann in feinen gelben Nadeln aus. In ähnlicher Weise reagiren α - und β -Naphtylamin. Auch wässrige Kalilauge ersetzt bei längerem Kochen das Chlor unter gleichzeitiger Bildung von zahlreichen harzigen Producten. Alkoholische Kalilauge wirkt schnell ein, doch ist hierbei die Ausbeute sehr gering. Es scheint, als wirkte hier die

Lange auch auf die Nitrogruppe ein; doch sind die Versuche hierüber nicht weiter verfolgt worden. Behandelt man das Dinitrochlornaphtalin mit Phenylendiamin, indem man beide Verbindungen zusammenschmilzt, so zersetzt sich das Gemenge plötzlich unter starker Rauchentwicklung, und es hinterbleibt eine poröse Schlacke. Hier liegt vermuthlich ein Oxydationsvorgang vor.

Da Dinitro- β -chlornaphtaline bis jetzt in der Litteratur nicht beschrieben sind, wurde versucht, über das Dinitronaphtylamin zu einem bekannten Dinitronaphtalin zu gelangen. Es wurde hierbei in verschiedener Weise zu diazotiren versucht. Das Amin wurde in concentrirter Schwefelsäure gelöst und dann unter Kühlung auf -8° entweder gasförmiges Salpetrigsäuregas (erhalten aus Nitrit und Schwefelsäure) oder festes Natriumnitrit langsam eingetragen.

Die Diazotirung trat zwar ein, aber nur unvollkommen. Beim Umkochen mit vielem Alkohol entstand stets nur ein Nitronaphtalindiazoxyd, das bei 157° verpuffte und alle Eigenschaften zeigte, welche das von Gäss¹⁾ aus 1,6-Dinitronaphtylamin stets beim Diazotiren erhaltene Product besitzt. Ein Vergleich mit dem von Hrn. Dr. Gäss lebenswürdigst zur Verfügung gestellten Präparat liess äusserlich keinen Unterschied erkennen. Der Explosionspunkt des Gäss'schen Nitronaphtalindiazoxyds liegt allerdings um einige Grade niedriger; doch schwankt derselbe in ziemlich weiten Grenzen, je nach der Schnelligkeit des Erhitzens. Hr. Professor Kehrman hatte die Freundlichkeit, brieflich das Verfahren mitzutheilen, nach welchem es ihm gelungen war, das 1,6-Dinitronaphtalin zu erhalten²⁾. Seine Vorschrift unterscheidet sich von dem beschriebenen Verfahren dadurch, dass statt des festen Nitrits eine concentrirte Lösung verwendet wird. Als die concentrirt-schwefelsaure Lösung nur mit Eiswasser gekühlt wurde, gelang es in der That, den grössten Theil des angewandtenamins in die Diazoverbindung überzuführen. Beim Umkochen mit einem grossen Ueberschuss von starkem Alkohol entstand jedoch jeweils auch hier ausschliesslich das Nitronaphtalindiazoxyd. Reines, aus 1,6-Dinitro- β -naphtoläther dargestelltes 1,6-Dinitro- β -naphtylamin lieferte hierbei ebenfalls nur das Diazoxyd vom Explosionspunkt $150-157^{\circ}$. Die Bildung des Diazoxyds ist nur möglich, wenn eine Nitrogruppe sich orthoständig zur Amidogruppe befindet. Damit ist zugleich die schwierige Diazotirbarkeit und Unbeständigkeit der Salze erklärt. Die zweite Nitrogruppe befindet sich im anderen Kern. Bewiesen wird dies dadurch, dass beim Oxydiren des Dinitrochlornaphtalins mit alkalischem Permanganat in geringer

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 43, 33; diese Berichte 27, 2213 [1894].

²⁾ Diese Berichte 31, 2419 [1898].

Menge eine chlorfreie Nitrophthalsäure erhalten wird, die sich durch ihre auffallend grosse Löslichkeit in Wasser und Alkohol auszeichnet.

Die Stellung der anderen Nitrogruppe ist durch diese Arbeit nicht näher festgelegt. Wahrscheinlich ist die Stellung 6 auf Grund des durchaus gleichen Aussehens und Verhaltens des vorliegenden Dinitronaphtylamins und des 1.6-Dinitronaphtylamins von Gäss, wenn auch im Schmelzpunkt keine Uebereinstimmung zu erreichen war.

Unter etwas abgeänderten Versuchsbedingungen erhält man aus dem β -Chlornaphtalin ein anderes Dinitroproduct. Man verreibt das Chlornaphtalin mit concentrirter Schwefelsäure und trägt, ohne um Kühlung besorgt zu sein, 2 Mol.-Gew. starker Salpetersäure in die Flüssigkeit ein. Alsdann erwärmt man noch 8–10 Stunden auf dem Wasserbade. Das Reactionsproduct wird beim Eingiessen in Wasser zunächst breiig und erstarrt nach einigen Minuten zu einer braungelben körnigen Masse. Nachdem sie mehrfach mit Sodalösung und Wasser ausgelaugt ist, wird sie mit wenig Weingeist nochmals ausgekocht. Der hierbei verbleibende Rückstand wird aus viel Weingeist oder besser aus Eisessig umkrystallisirt. In ganz reinem Zustande stellt er sodann blassgelbe, sehr dünne, glanzlose Krystallnadeln dar, welche bei 175° schmelzen. Die Löslichkeit ist etwas grösser, als die des isomeren Dinitrochlornaphtalins. Mit Ammoniak setzt er sich in alkoholischer Lösung bei 130° sehr leicht um und liefert ein braunes, bläulich fluorescirendes, in breiten tafelähnlichen Prismen krystallisirendes Dinitronaphtylamin vom Schmp. 222° . Das Amin ist äusserst schwer in siedendem Wasser, etwas leichter in heissem Alkohol löslich.

0.2157 g Sbst.: 35.6 ccm N (14° , 734 mm).

$C_{10}H_7O_4N_3$. Ber. N 18.06. Gef. N 18.74.

Das Amin bildet mit concentrirter Schwefelsäure ein weisses Salz, das durch Wasser wieder zerlegt wird. Wird es mit concentrirter Schwefelsäure fein verrieben und in einer Kältemischung bei 0° bis 7° festes Natriumnitrit in grossem Ueberschuss eingetragen, so wird das Amin sehr gut diazotirt; beim Umkochen mit Alkohol und nachherigen Entfärben mit Thierkohle entsteht leicht in grossen sechsseitigen Tafeln das 1.8-Dinitronaphtalin vom Schmelzpunkt 168° . Schwierigkeiten sind hierbei gar keine zu bemerken, im vollsten Gegensatz zu dem isomeren Dinitronaphtylamin.

Um einen Stellungsnachweis für die beiden Nitrogruppen des vermeintlichen 1.6-Dinitroproductes zu führen, wurde u. a. versucht, im 1.6- und im 1.8-Dinitro- β -Naphtholäther die Oxäthylgruppe mittelst Phosphorpentachlorid durch Chlor zu ersetzen.

Weder im einen noch im anderen Fall jedoch wirkt der Chlorphosphor in der gewünschten Weise ein. Eigenthümlich ist es, dass das 1.8-Dinitrochlornaphtalin nicht gleichzeitig, sondern etwas später

sich bildet als das andere Product. Wenn die Temperatur höher gestiegen ist, übt die Schwefelsäure einen richtenden Einfluss aus, ohne selbst in die Verbindung einzutreten.

Neben den Dinitrochlornapthalinen bildet sich stets ein Trinitroderivat.

Man gewinnt es am leichtesten, wenn man die heissen alkoholischen Auszüge des 1.8-Dinitrochlornaphtalins krystallisiren lässt. Dann muss man vielmals umkrystallisiren, um einen constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Durch ganz geringe Beimengungen wird er ausserordentlich herabgedrückt. Ein Product, das nach der fünften Krystallisation aus Eisessig bei 75° schmolz, verflüssigte sich nach der zwölften unscharf bei 145°. Auch die Löslichkeit nimmt mit zunehmender Reinheit ziemlich stark ab. Für die erste der nachstehenden Analysen wurde das Trinitrochlornaphtalin sechs Mal, für die zweite zehn Mal umkrystallisirt.

0.2048 g Sbst.: 23.8 ccm N (7°, 747,5 mm). — 0.2065 g Sbst.: 26 ccm N (13.5°, 741.5 mm).

$C_{10}H_4O_6N_3Cl$. Ber. N 14.16. Gef. N 13.87, 14.48.

Hinsichtlich der Structur ist nicht zu zweifeln, dass das Trinitroderivat das 1.6.8-Trinitro-2-Chlornaphtalin ist. Ein exacter Beweis steht noch aus.

Das Chloratom ist auch hier sehr reactionsfähig, indem es sich gegen Ammoniak und Amine leicht austauscht. Untersuchungen hierüber sind noch im Gang.

Herr Dr. Gäss, welcher mich mit seinen Erfahrungen über das vorstehende Arbeitsgebiet, sowie mit Material aus seiner eigenen Präparatensammlung jeder Zeit unterstützte, sage ich auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank.

Freiburg i. B., Laboratorium der Oberrealschule.

280. Richard Willstätter und Charles Hollander: Synthese der Ecgoninsäure.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die Ecgoninsäure, welche C. Liebermann¹⁾ bei der Oxydation von Ecgonin, sowie von Tropin als Nebenproduct der Tropinsäure auffand, bedeutete bis in die letzte Zeit wohl den einzigen, noch gänzlich dunklen Punkt in der Tropingruppe. Vor Kurzem erkannten

¹⁾ Diese Berichte 23, 2518 [1890] und 24, 606 [1891].